

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Oktober 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/078443 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 25/34**

SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02961

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. März 2002 (18.03.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 15 225.6 28. März 2001 (28.03.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MÜLLER, Hanns-Peter** [DE/DE]; Hollweg 20, 51519 Odenthal (DE).
HANSEN, Olaf [DE/DE]; Tannenweg 43, 40764
Langenfeld (DE). **GRUTTMANN, Horst** [DE/DE];
Jakob-Kaiser-Str. 3, 51375 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MOULDED BODIES MADE FROM THERMOPLASTICALLY-WORKABLE POLYURETHANES COMPRISING ACTIVE AGENTS FOR THE CONTROL OF PARASITES

(54) Bezeichnung: WIRKSTOFFHALTIGE FORMKÖRPER AUF BASIS THERMOPLASTISCH VERARBEITBARER POLYURETHANE ZUR BEKÄMPFUNG VON PARASITEN

(57) Abstract: The invention relates to novel moulded bodies made from thermoplastically-workable, biologically-degradable, aliphatic polyurethane elastomer mixtures containing active agents, which overwhelmingly comprise thermoplastic polyurethanes of high molecular weight and small amounts of thermoplastic polyurethanes of low molecular weight, the production thereof and the use thereof for the control of parasites on or in the vicinity of humans and animals.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue wirkstoffhaltige Formkörper auf Basis thermoplastisch verarbeitbarer, biologisch abbaubarer aliphatischer Polyurethanelastomermischungen, die überwiegend aus thermoplastischen Polyurethanen mit hohen Molekulargewichten und geringen Mengen thermoplastischen Polyurethanen mit niedrigen Molekulargewichten bestehen, sowie deren Herstellung und Verwendung zur Bekämpfung von Parasiten auf, an und in der Umgebung von Menschen und Tieren.



WO 02/078443 A1

Wirkstoffhaltige Formkörper auf Basis thermoplastisch verarbeitbarer Polyurethane zur Bekämpfung von Parasiten

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue wirkstoffhaltige Formkörper auf Basis thermoplastisch verarbeitbarer, biologisch abbaubarer aliphatischer Polyurethanelastomermischungen, deren Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Parasiten auf, an und in der Umgebung von Menschen und Tieren. Die erfindungsgemäßen Formkörper können gegebenenfalls nach Gebrauch zur Bekämpfung
10 von pflanzenschädigenden Insekten auf Pflanzen dienen.

Formkörper, die Wirkstoffe zur Kontrolle von Schädlingen enthalten, sind bekannt. Sie basieren auf der langsamen Freisetzung von Wirkstoffen aus einer wirkstoffhaltigen Trägermatrix von Kunststoffen. In der Regel wird bei Formkörpern
15 in der Praxis fast ausschließlich PVC eingesetzt. Dies ist nicht erstaunlich. PVC ist preiswert und leicht zugänglich. Es ist auch in breiten Bereichen mit anderen Stoffen insbesondere Weichmachern mischbar. Diese Weichmacher haben bei wirkstoffhaltigen PVC-Körpern die Funktion, den Wirkstoff im Träger gelöst zu halten und ihn langsam an die Formkörperoberfläche zu transportieren. Dort
20 verdampft der Wirkstoff oder er wird zusammen mit dem Weichmacher von der Oberfläche abgerieben. Das Zusammenwirken der drei Komponenten PVC-Träger, Weichmacher und Wirkstoff bestimmt, ob und wie weit der Formkörper praktisch einsetzbar ist. Wird eine Komponente des Gesamtsystems geändert, lässt sich nicht mehr vorhersehen, ob das System in der Praxis noch wirkt. Dies trifft besonders zu,
25 falls der Weichmacher, dem ja beim Wirkstofftransport eine Schlüsselfunktion zukommt, geändert oder weggelassen wird.

Aus verschiedenen Gründen ist es wünschenswert, PVC als Trägermaterial zu ersetzen. Wirkstoffhaltige Formkörper auf Basis biologisch abbaubarer, thermoplastisch
30 verarbeitbarer Polymere wurden bereits in WO 98/19 532 beschrieben.

Praktisch verwendbare Formkörper müssen zahlreiche Eigenschaften in sich vereinen: Sie müssen ausreichende mechanische Stabilität und Flexibilität aufweisen, der Wirkstoff sollte in ausreichendem Masse abgegeben werden, die Wirkung sollte möglichst lang anhalten und die verbrauchten Formkörper sollten möglichst kostengünstig und umweltfreundlich entsorgt werden können.

Zur Herstellung der Formkörper im industriellen Maßstab werden Kunststoffe benötigt, die in ihrer Kristallisationstendenz so beschleunigt sind, dass extrudierbare, spritzbare und blasbare Produkte mit schneller Kristallisation beim Abkühlen erhalten werden.

Diese Forderung wird von den in WO 98/19 532 beschriebenen Polyesterurethan-Kunststoffen nicht in optimaler Weise erfüllt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue wirkstoffhaltige Formkörper bereitzustellen, die nach den oben beschriebenen Verfahrensweisen auf bekannten Kunststoffverarbeitungsmaschinen herstellbar sind und gute Eigenschaften bei der Parasiten- und Schädlingsbekämpfung aufweisen.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die im folgenden näher beschriebenen Mischungen aus lichtechten, thermoplastischen Polyurethanen zur Einarbeitung von Wirkstoffen und Weichmachern (als Carrier) vorzüglich geeignet sind, und dass diese Formulierungen auf herkömmlichen Kunststoffverarbeitungsmaschinen in schnellen Zyklen verarbeitbar sind. Darüber hinaus wurde gefunden, dass die so erhaltenen Formkörper die Wirkstoffe gezielt in ausreichenden Dosierungen freisetzen, so dass sie zur Langzeitbekämpfung von Parasiten bei Warmblütern verwendet werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind:

1. Formkörper enthaltend

- a) eine biologisch abbaubare Polyurethanelastomermischung
- b) mindestens einen insektiziden und/oder akariziden Wirkstoff.
- c) Weichmacher

wobei die Polyurethanelastomermischung a) aus

- 5 ai) 80 bis 98 Gew.-% eines aliphatischen thermoplastischen Polyurethans (TPU Y) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 20 000 g/Mol bis 100 000 g/Mol und
- 10 aii) 2 bis 20 Gew.-% eines niedermolekularen aliphatischen thermoplastischen Polyurethans (TPU X) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 462 g/Mol bis 6 000 g/Mol besteht.

2. Verfahren zur Herstellung der Formkörper gemäß 1, bei dem man die biologisch abbaubare Polyesterurethanelastomermischung (TPU Y/TPU X) mit einem oder mehreren insektiziden und/oder akariziden Wirkstoff, dem Weichmacher und gegebenenfalls üblichen Zusätzen bei 100 bis 200°C, bevorzugt 120 bis 180°C, vermischt und in üblicher Weise zu Formkörpern verarbeitet.

3. Verwendung der Formkörper gemäß 1, zur Bekämpfung von Parasiten bei Warmblütern.

Biologisch abbaubare Polymere sind solche, die die im Entwurf der Vorschrift DIN 54 900-1 beschriebenen Prüfbedingungen erfüllen.

Die Herstellung und Verwendung thermoplastischer Polyesterurethane als kompos-
25 tierbare Kunststoffe ist in EP-A 0 593 975 beschrieben.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Mischungen biologisch abbaubarer thermoplastischer aliphatischer Polyurethane sind

Polyurethanelastomermischungen bestehend aus 80 bis 98 Gew.-% eines aliphatischen, thermoplastischen Polyurethans (TPU Y), gegebenenfalls unter Zugabe von Katalysatoren erhältlich aus

- 5 A) 100 bis 60 mol-%, bevorzugt 100 bis 80 mol-%, Hexamethylendiisocyanat (HDI) und 0 bis 40 mol-%, bevorzugt 0 bis 20 mol-% anderen aliphatischen Diisocyanaten,
- 10 B) Polyolen, bevorzugt difunktionellen Polyesterdiolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 600 bis 5000 g/Mol, vorzugsweise von 700 bis 4 200 g/Mol, und
- 15 C) Kettenverlängerern mit einem mittleren Molekulargewicht von 60 bis 500 g/Mol
- gegebenenfalls unter Zugabe von UV-Stabilisatoren D) in einer Menge von 0,4 bis 0,9 Gew.-%, bevorzugt 0,4 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf [A) + B) + C)], und weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen (F),
- 20 wobei das Äquivalenzverhältnis von A) zu B) zwischen 1,5 : 1,0 und 6,0 : 1,0 beträgt und wobei die Kennzahl (gebildet aus dem mit 100 multiplizierten Quotienten der Äquivalentverhältnisse von Isocyanatgruppen und der Summe der Hydroxylgruppen aus Polyol und Kettenverlängerungsmittel) 95 bis 105 beträgt,
- 25 und 2 bis 20 Gew.-% eines niedermolekularen thermoplastischen Polyurethans (TPU X) erhältlich aus
- 30 G) Hexamethylendiisocyanat (HDI),
- H) Diolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 62 bis 300 g/Mol und

- I) monofunktionellen Alkoholen als Kettenabbrecher mit einem Molekulargewicht von 32 bis 300 g/Mol,
- 5 wobei das Molverhältnis von G) zu H) zwischen 2:1 und 1,05:1, bevorzugt 1,7:1 bis 1,2:1 beträgt und wobei die Kennzahl (gebildet aus dem mit 100 multiplizierten Quotienten der Äquivalentverhältnisse von Isocyanatgruppen aus G) und der Summe der Hydroxylgruppen aus H) und I) 99 bis 101 beträgt.
- 10 Bevorzugt hat das TPU Y ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 20 000 g/Mol bis 100 000 g/Mol. Das TPU X hat vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 462 g/Mol bis 6 000 g/Mol.
- Besonders bevorzugt enthält das TPU Y 13 bis 21 Gew.-%, vorzugsweise 14 bis
- 15 18 Gew.-% Hartsegment (berechnet aus der eingesetzten Menge an Diisocyanat A) und Kettenverlängerer C), bezogen auf die Gesamtmasse TPU Y).
- Die oben beschriebenen lichtstabilen, thermoplastischen Polyurethanelastomermischungen können hergestellt werden, indem B) und C) kontinuierlich oder dis-
- 20 kontinuierlich gemischt werden und danach mit A) intensiv vermischt werden und vor, während oder bevorzugt nach der Reaktion der Komponenten A), B) und C) in einem Extruder das separat hergestellte TPU X zugegeben wird und das so erhaltene Produkt gegebenenfalls granuliert wird.
- 25 Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die Reaktion zur Herstellung des TPU Y in Gegenwart eines Katalysators kontinuierlich durchgeführt wird.
- Die Herstellung des TPU X erfolgt vorzugsweise ohne Katalysator.

Die beschriebenen Polyurethanelastomermischungen eignen sich allgemein zur Herstellung von Formkörpern, Extrudaten, Folien und Spritzgussteilen. Die Polyurethanelastomermischungen können als sinterfähige und gut verlaufende Pulver hervorragend zur Herstellung von Flächengebilden und Hohlkörpern verwendet werden.

Als Diisocyanate A) können neben 1,6-Hexamethylen-diisocyanat weitere aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate eingesetzt werden (vgl. HOUBEN-WEYL "Methoden der organischen Chemie, Band 20, Makromolekulare Stoffe", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1987, S. 1587 - 1593). Beispiele sind Ethylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-diisocyanat, Cyclohexan-1,3 und -1,4-Diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethandiisocyanat und Norbornan-Diisocyanate (z.B. US-A 3 492 330). Bevorzugt neben 1,6-Hexamethylen-diisocyanat (HDI) sind cycloaliphatische Diisocyanate, wie 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI) und Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethandiisocyanate (H_{12} MDI).

Gegebenenfalls können auch höherfunktionelle Isocyanate wie z.B. das Isocyanurat des HDI (Desmodur® N 3300, Bayer AG) oder das Trimere des IPDI (Desmodur® Z 4300, Bayer AG) mitverwendet werden. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass eine mittlere Funktionalität von zwei nicht wesentlich überschritten wird, damit die Polyurethane thermoplastisch verarbeitet werden können. Gegebenenfalls müssen Reaktionspartner mit höherer Funktionalität durch Mitverwenden anderer Reaktionspartner mit einer niedrigeren Funktionalität als zwei wieder ausgeglichen werden. Hierfür geeignete monofunktionelle Isocyanate sind z.B. Stearylisocyanat und Cyclohexylisocyanat.

Als Komponente B) werden bevorzugt Polyesterpolyole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 600 und 5 000 g/Mol, bevorzugt zwischen 700 und 4 200 g/Mol, eingesetzt.

- 5 Geeignete Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Carbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein, z.B. durch Halogenatome, substituiert
10 und/oder ungesättigt sein.

Als Beispiele für solche Carbonsäuren und deren Derivate seien genannt:

- Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endo-methylen-tetrahydrophthal-säureanhydrid, Maleinsäureanhydrid,
15 Fumarsäure, dimerisierte und trimerisierte ungesättigte Fettsäuren, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren ungesättigten Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäurebisglykolester.

- 20 Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, ferner Di-, Tri-, Tetra- und höhere Polyethylenglykole, Di- und höhere Polypropylen-glykole sowie Di- und höhere Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können
25 anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton, oder aus Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar. Es können jedoch auch die aus der Fettchemie bekannten hydroxyfunktionellen Polyester wie z.B. Rizinusöl und dessen Umesterungsprodukte verwendet werden.

Gegebenenfalls können neben Polyesterdiolen andere Polyole eingesetzt werden zum Beispiel Polycarbonatdiole, Polyetherdiole und Gemische daraus.

5 Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol oder Thiodiglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat oder Phosgen hergestellt werden können (DE-A 1 694 080, 2 221 751).

10 Neben den Polyesterpolyolen und den Polycarbonatdiolen können auch Gemische aus Polyetherpolyolen und Polyesterpolyolen und Gemische aus Polyetherpolyolen Polycarbonatdiolen mit jeweils einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 600 und 5 000 g/Mol, bevorzugt 700 und 4 200 g/Mol eingesetzt werden.

15 Geeignete Polyetherdiole können dadurch hergestellt werden, dass man ein oder mehrere Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das zwei aktive Wasserstoffatome gebunden enthält, umsetzt. Als Alkylenoxide seien z.B. genannt: Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Epichlorhydrin und 1,2-Butylenoxid und 2,3-Butylenoxid. Vorzugsweise werden Ethylenoxid, Propylenoxid und Mischungen aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid eingesetzt. Die
20 Alkylenoxide können einzeln alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, Aminoalkohole wie N-Alkyl-diethanolamine, beispielsweise N-Methyl-diethanolamin und Diole, wie Ethylenglykol, 1,3 Propylenglykol, 1,4-Butandiol und 1,6-
25 Hexandiol. Gegebenenfalls können auch Mischungen von Startermolekülen eingesetzt werden.

Geeignete Polyetherdiole sind ferner die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans. Es können auch trifunktionelle Polyether in Anteilen von 0 bis 30 Gew.-% bezogen auf die bifunktionellen Polyether, eingesetzt
30 werden, jedoch höchstens in solcher Menge, dass ein thermoplastisch verarbeitbares

Produkt entsteht. Die im Wesentlichen linearen Polyetherdiole besitzen Molekulargewichte von 600 bis 5 000, bevorzugt von 700 bis 4 200 g/Mol. Sie können sowohl einzeln als auch in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen. Bevorzugt sind hydroxylgruppenhaltige Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans und Polyetherdiole auf Basis Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, z.B. Impact® Polyether der Fa. Bayer AG.

Besonders bevorzugt sind Polyester aus Adipinsäure, Butandiol, Hexandiol, und Neopentylglykol mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 700 und 4 200 g/Mol.

Als Kettenverlängerungsmittel C) werden aliphatische Diole und/oder Diamine mit einem Molekulargewicht von 60 bis 500 g/Mol eingesetzt, vorzugsweise aliphatische Diole mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und insbesondere 1,4-Butandiol, oder (cyclo)aliphatische Diamine, wie z.B. Isophorondiamin, Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, N-Methyl-propylen-1,3-Diamin, N,N'-Dimethyl-ethylendiamin. Geeignet sind auch Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und Hydroxyalkylenether des Hydrochinons. Es können auch Gemische der oben genannten Kettenverlängerer eingesetzt werden. Daneben können auch kleinere Mengen an Triolen zugesetzt werden, jedoch höchstens in solcher Menge, dass ein thermoplastisch verarbeitetes Produkt entsteht. Besonders bevorzugt als Kettenverlängerer C) sind 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol.

Weiterhin können in geringen Mengen auch übliche monofunktionelle Verbindungen eingesetzt werden, z.B. als Kettenabbrecher oder Entformungshilfen.

Beispielhaft genannt seien Alkohole wie Oktanol und Stearylalkohol oder Amine wie Butylamin und Stearylamin.

Als Kettenverlängerer H) werden aliphatische Diole mit einem Molekulargewicht von 62 bis 300 g/Mol eingesetzt, vorzugsweise aliphatische Diole mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen wie z.B. Ethandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Butandiol und 1,2-Propan-
diol. Besonders bevorzugt als Kettenverlängerer H) sind 1,4-Butandiol und 1,6-
5 Hexandiol, gegebenenfalls in Abmischung mit bis zu 20 Gew.-% Kettenverlängerer mit einem mittleren Molekulargewicht von 62 bis 300 g/Mol.

Als Kettenabbrecher J) werden monofunktionelle Alkohole mit einem Molekulargewicht von 32 bis 300 g/Mol eingesetzt, vorzugsweise Methanol, Ethanol, Propanol,
10 1-Butanol, 1-Hexanol, 2-Ethylhexanol-1, Cyclohexanol und 1-Octadecanol.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man vorzugsweise so vor, dass das Polyol/Polyolgemisch B) und der Kettenverlängerer C) kontinuierlich gemischt werden und danach mit dem Diisocyanat / Diisocyanatgemisch A) intensiv
15 vermischt werden (One Shot-Verfahren) und vor, während oder bevorzugt nach der Reaktion dieser Komponenten zum TPU Y in einem Extruder das separat hergestellte niedermolekulare Additiv TPU X der Schmelze zugeführt wird und das so erhaltene Produkt gegebenenfalls granuliert wird.

20 Bevorzugt wird die Reaktion zum TPU Y, in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt.

Zur kontinuierlichen Mischung werden bevorzugt Statikmischer eingesetzt (vgl. DE-C 23 28 795).

25 Die erfindungsgemäß eingesetzten thermoplastischen Polyurethane TPU Y können auch nach dem Prepolymerverfahren hergestellt werden, wobei zunächst das Diisocyanat/Diisocyanatgemisch mit dem Polyol/Polyolgemisch gemischt und unter Erhalt eines Prepolymeren zur Reaktion gebracht wird und danach die Kettenverlängerung
30 kontinuierlich durchgeführt wird.

Vorzugsweise wird bei der kontinuierlichen Herstellung der thermoplastischen Polyurethane gemäß dem Extruder- oder Bandverfahren ein Katalysator eingesetzt. Geeignete Katalysatoren sind nach dem Stand der Technik bekannte und übliche tertiäre Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethyl-piperazin, 2-(Dimethylaminoethyl)-ether, Diazabicyclo-[2,2,2]-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndiakylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche.

Bevorzugte Katalysatoren sind organische Metallverbindungen, insbesondere Titansäureester, Eisen- oder Zinnverbindungen. Ganz besonders bevorzugt ist Dibutylzinndilaurat.

Neben den erfindungsgemäß verwendeten Reaktionskomponenten, UV-Stabilisatoren und Katalysatoren können auch weitere Hilfsmittel und Zusatzstoffe zugesetzt werden. Genannt seien beispielsweise Gleitmittel, wie Fettsäureester, deren Metallseifen, Fettsäureamide und Siliconverbindungen, Antiblockmittel, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Hitze und Verfärbung, Flammschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente, anorganische Füllstoffe, und Verstärkungsmittel, die nach dem Stand der Technik hergestellt werden und die auch mit einer Schlichte beaufschlagt sein können. Nähere Angaben über die genannten Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur zu entnehmen, beispielsweise J. H. Saunders, K. C Frisch: „High Polymers“, Band XVI, Polyurethane, Teil 1 und 2, Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, R. Gächter, H. Müller (Ed.): Taschenbuch der Kunststoff-Additive, 3. Ausgabe, Hanser Verlag, München 1989 oder DE-A-29 01 774.

Die Gleitmittel werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf A) + B) + C) zugesetzt. Die Antioxidationsmittel finden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 0,7 Gew.-%, bezogen auf A) + B) + C) Anwendung.

Die Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Additivs TPU X erfolgt separat vorzugsweise in einer geeigneten Rührapparatur. Dabei wird folgendermaßen vorgegangen:

- 5 Man legt Hexamethyldiisocyanat (HDI) G) vor und tropft zunächst den Kettenabbrecher I) bei erhöhter Temperatur zu. Nach erfolgter Reaktion (Abklingen der exothermen Reaktion) wird der Kettenverlängerer H) zudosiert und gegebenenfalls die Temperatur erhöht. Man rührt so lange nach, bis die Schmelze NCO-frei ist (IR-Kontrolle). Im Allgemeinen arbeitet man in der Endphase der Reaktion bei 150 bis
10 200°C und wählt die Mengenverhältnisse so, dass auf ein mol des vorlegten Diisocyanats G) 0,5 bis 0,95 mol des Kettenverlängers H) zudosiert werden.

- Die dünnflüssige Schmelze wird aus dem Reaktionsgefäß ausgegossen und erstarrt beim Abkühlen unter Kristallisation. Das Produkt wird zerkleinert und kann zusätzlich gemahlen werden.
15

- Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die dünnflüssige Schmelze auf einem Kühlband oder einer Kühlwalze abzulegen und nach dem Erstarren zu zerkleinern, zu granulieren und/oder zu mahlen.
20

- Das erfindungsgemäß eingesetzte TPU Y wird bevorzugt kontinuierlich hergestellt, wobei das Polyol/Polyolgemisch B) und der Kettenverlängerer C) kontinuierlich gemischt werden (z.B. mittels Statikmischer) und dieses Gemisch mit HDI A) gemischt (z.B. mittels Statikmischer) und zur Reaktion gebracht wird. In einem weiteren Schritt wird das zweite von HDI verschiedene Diisocyanat (falls vorhanden) A)
25 eingemischt. Die Einmischung des zweiten Diisocyanates kann z.B. durch Statikmischer, Rohrmischer oder auch im Extruder erfolgen. Man wählt die Mengenverhältnisse so, dass bevorzugt weiche, lichtstabile TPU Y erhalten werden, vorzugsweise mit 13 – 21 Gew.-%, besonders bevorzugt mit 14 – 18 Gew.-% Hartsegmentanteilen. Das Hartsegment im TPU wird üblicherweise aus der eingesetzten Menge
30

Diisocyanat und Kettenverlängerer, bezogen auf die Gesamtmasse des TPU berechnet.

Das Polyol-Kettenverlängerer-Gemisch [B) + C)] und das Diisocyanat A) sollten vorzugsweise vor der Mischung einen Temperaturunterschied von $< 20^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $< 10^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $< 5^{\circ}\text{C}$ aufweisen. Die absoluten Rohstoff-Temperaturen sollten vorzugsweise zwischen 60°C und 150°C , besonders bevorzugt zwischen 80°C und 120°C liegen. Das zweite von HDI verschiedene Diisocyanat A), soweit vorhanden, kann auch zuerst mit dem Polyol-Kettenverlängerer-Gemisch [B) + C)] zur Reaktion gebracht werden. Danach wird dann HDI A) eingemischt und ebenfalls zur Reaktion gebracht.

Die Zugabe des Additivs TPU X kann nach der Polymerisation durch Compoundierung oder auch während der Polymerisation erfolgen. Während der Polymerisation können auch Antioxidationsmittel und UV-Stabilisatoren zugesetzt werden, die vorzugsweise vorher im Polyol B) gelöst werden. Es können aber auch Gleitmittel und Stabilisatoren beim Extruderverfahren, beispielsweise im zweiten Teil der Schnecke zugegeben werden.

Die beschriebenen lichtstabilen TPU-Blends können allgemein zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Extrudaten (z.B. Folien) und Spritzgießteilen eingesetzt werden. Des Weiteren können die erfindungsgemäßen TPU als sinterfähiges Pulver zur Herstellung von Flächengebilden und Hohlkörpern verwendet werden.

Die lichtstabilen Blends aus thermoplastischen Polyurethanelastomeren, bestehend aus 80 bis 98 Gew.-% eines aliphatischen TPU Y bevorzugt mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 20 000 g/Mol bis 100 000 g/Mol und 2 bis 20 Gew.-% eines separat hergestellten Additivs TPU X vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 462 g/Mol bis 6 000 g/Mol zeichnen sich gegenüber früher bekannten Produkten durch eine ganze Reihe von vorteilhaften Eigenschaften aus:

1. Bei den erfindungsgemäßen Mischungen ist die Kristallisationstendenz so beschleunigt, dass extrudierbare, spritzbare und blasbare Produkte mit schneller Kristallisation beim Abkühlen erhalten werden. Die Kristallisation setzt in der Regel schon bei 140°C ein.
 2. Die erfindungsgemäßen TPU-Mischungen besitzen gegenüber den nach dem Stand der Technik nicht modifizierten TPU einen abgesenkten MFI (melt flow index).
 3. Die erfindungsgemäßen TPU-Mischungen besitzen gegenüber den TPU nach dem Stand der Technik einen erhöhten Wärmestand und einen erhöhten Elastizitätsmodul.
 4. Durch die Abmischung des TPU Y mit dem TPU X wird die Härte der TPU-Mischung kaum verändert, so dass insgesamt weiche, lichtechte TPU-Mischungen mit vorzüglicher Verarbeitbarkeit aus der Schmelze und schneller Entformbarkeit erhalten werden.
 5. Die erfindungsgemäßen, lichtstabilen TPU-Blends können auch in neuen Anwendungen zum Einsatz gelangen, z.B. nach Formulierung mit Wirkstoffen zur Bekämpfung von Parasiten auf, am oder in der Umgebung von Tieren.
- Die erfindungsgemäßen Formkörper enthalten einen oder mehrere insektizide und/oder akarizide Wirkstoffe.

Als Wirkstoffe für die erfindungsgemäßen Formkörper seien bevorzugt Insektizide, und/oder Akarizide, insbesondere Parasitizide zur Verwendung an Tieren genannt.

- Zu den Insektiziden gehören Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten, phosphorhaltige Verbindungen wie Phosphor-

oder Phosphonsäureester, natürliche und synthetische Pyrethroide, Carbamate, Amidine, Juvenilhormone und juvenilhormonartige Substanzen. Weiterhin seien Arylpyrazolderivate genannt

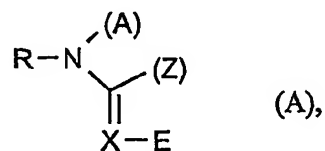
5 Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten sind bekannt z.B. aus Europäische Offenlegungsschriften Nr. 580 553, 464 830, 428 941, 425 978, 386 565, 383 091, 375 907, 364 844, 315 826, 259 738, 254 859, 235 725, 212 600, 192 060, 163 855, 154 178, 136 636, 303 570, 302 833, 306 696, 189 972, 455 000, 135 956, 471 372, 302 389; Deutsche Offenlegungsschriften Nr.
10 3 639 877, 3 712 307; Japanische Offenlegungsschriften Nr. 03 220 176, 02 207 083, 63 307 857, 63 287 764, 03 246 283, 04 9371, 03 279 359, 03 255 072; US-Patentschriften Nr. 5 034 524, 4 948 798, 4 918 086, 5 039 686, 5 034 404; PCT-Anmeldungen Nr. WO 91/17 659, 91/4965; Französische Anmeldung Nr. 2 611 114; Brasilianische Anmeldung Nr. 88 03 621.

15

Auf die in diesen Publikationen beschriebenen Verbindungen und ihre Herstellung wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

20

Diese Verbindungen lassen sich bevorzugt durch die allgemeine Formel (A) wiedergeben

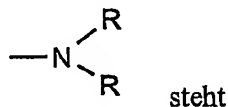


in welcher

25

R für Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte Reste der Gruppe Acyl, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heterocyolyl oder Heterocyclyl steht;

- A für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Wasserstoff, Acyl, Alkyl, Aryl steht oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem Rest Z verknüpft ist;
- 5 E für einen elektronenziehenden Rest steht;
- X für die Reste -CH= oder =N- steht, wobei der Rest -CH= anstelle eines H-Atoms mit dem Rest Z verknüpft sein kann;
- 10 Z für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Alkyl, -O-R, -S-R,



oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem Rest A oder dem Rest X verknüpft ist.

15

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (A), in welcher die Reste folgende Bedeutung haben:

- 20 R steht für Wasserstoff sowie für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, Alkyl, Heterocyclyl, Heterocyclyl.

Als Acylreste seien genannt Formyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, (Alkyl-)-(Aryl-)-phosphoryl, die ihrerseits substituiert sein können.

25

Als Alkyl seien genannt C₁₋₁₀-Alkyl, insbesondere C₁₋₄-Alkyl, im Einzelnen Methyl, Ethyl, i-Propyl, sec.- oder t.-Butyl, die ihrerseits substituiert sein können.

Als Aryl seien genannt Phenyl, Naphthyl, insbesondere Phenyl.

Als Aralkyl seien genannt Phenylmethyl, Phenethyl.

5 Als Heterocyclyl seien genannt Heterocyclen mit bis zu 10 Ringatomen und N, O, S insbesondere N als Heteroatomen. Im Einzelnen seien genannt Thienyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Thiazolyl, Imidazolyl, Pyridyl, Benzthiazolyl.

10 Als Heterocyclyl seien genannt Heterocyclylmethyl, Heterocyclylethyl mit bis zu 6 Ringatomen und N, O, S, insbesondere N als Heteroatomen.

Als Substituenten seien beispielhaft und vorzugsweise aufgeführt:

Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl; Alkoxy mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, 15 Ethoxy, n- und i-Propyloxy und n-, i- und t-Butyloxy; Alkylthio mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylthio, Ethylthio, n- und i-Propylthio und n-, i- und t-Butylthio; Halogenalkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Halogenatomen, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sind und als Halogenatome, vorzugsweise 20 Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor stehen, wie Trifluormethyl; Hydroxy; Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Fluor, Chlor und Brom; Cyano; Nitro; Amino; Monoalkyl- und Dialkylamino 25 mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen je Alkylgruppe, wie Methylamino, Methyl-ethyl-amino, n- und i-Propylamino und Methyl-n-butylamino; Carboxyl; Carbalkoxy mit vorzugsweise 2 bis 4, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, wie Carbomethoxy und Carboethoxy; Sulfo (-SO₃H); Alkylsulfonyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 30 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl und Ethylsulfonyl; Arylsulfonyl mit vorzugsweise 6 oder 10 Arylkohlenstoffatomen, wie Phenylsulfonyl sowie

Heteroarylamino und Heteroarylalkylamino wie Chlorpyridylamino und Chlorpyridylmethylamino.

5 A steht besonders bevorzugt für Wasserstoff sowie für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, die bevorzugt die bei R angegebenen Bedeutungen haben. A steht ferner für eine bifunktionelle Gruppe. Genannt sei gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1-4, insbesondere 1-2 C-Atomen, wobei als Substituenten die weiter oben aufgezählten Substituenten genannt seien und wobei die Alkylengruppen durch Heteroatome aus der
10 Reihe N, O, S unterbrochen sein können.

A und Z können gemeinsam mit den Atomen, an welche sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome
15 und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterogruppen N-Alkyl, wobei Alkyl der N-Alkyl-Gruppe vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält. Als Alkyl seien Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl genannt. Der heterocyclische Ring enthält 5 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringglieder.

Als Beispiele für den heterocyclischen Ring seien Imidazolidin, Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Hexamethylenimin, Hexahydro-1,3,5-triazin, Hexahydrooxodiazin, Morpholin genannt, die gegebenenfalls bevorzugt durch Methyl substituiert sein können.
25

E steht für einen elektronenziehenden Rest, wobei insbesondere NO₂, CN, Halogenalkylcarbonyl wie 1,5-Halogen-C₁₋₄-carbonyl, insbesondere COCF₃ genannt seien.
30

X steht für -CH= oder -N=

Z steht für gegebenenfalls substituierte Reste Alkyl, -OR, -SR, -NRR, wobei R und die Substituenten bevorzugt die oben angegebene Bedeutung haben.

5 Z kann außer dem obengenannten Ring gemeinsam mit dem Atom, an welches

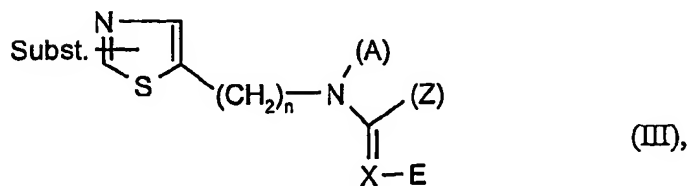
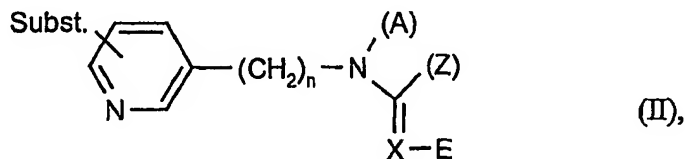
es gebunden ist und dem Rest $\begin{array}{c} | \\ =\text{C}- \end{array}$

an der Stelle von X einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterogruppen N-Alkyl, wobei die Alkyl oder N-Alkyl-Gruppe vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält. Als Alkyl seien Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl genannt. Der heterocyclische Ring enthält 5 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringglieder.

15

Als Beispiele für den heterocyclischen Ring seien Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Hexamethylenimin, Morphin und N-Methylpiperazin genannt.

Als ganz besonders bevorzugt erfindungsgemäß verwendbare Verbindungen seien Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) und (III) genannt:



in welchen

n für 1 oder 2 steht,

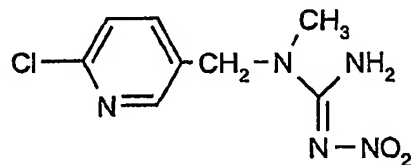
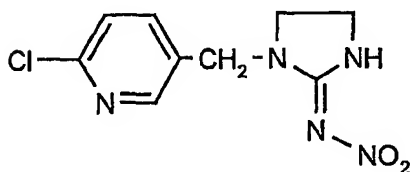
5

Subst. für einen der oben aufgeführten Substituenten, insbesondere für Halogen, ganz
besonders für Chlor, steht,

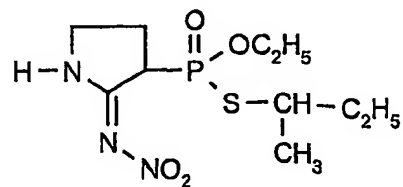
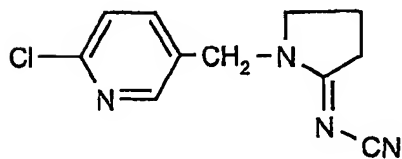
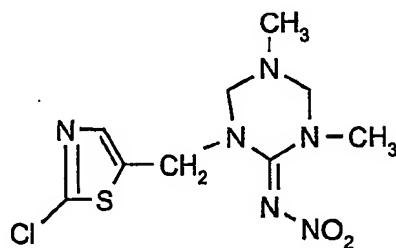
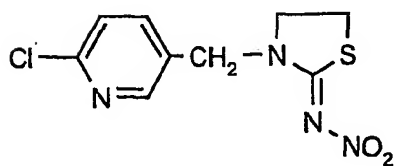
A, Z, X und E die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

Im Einzelnen seien folgende Verbindungen genannt:

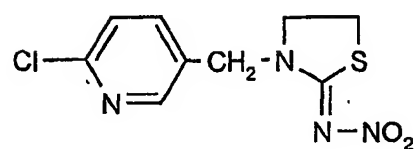
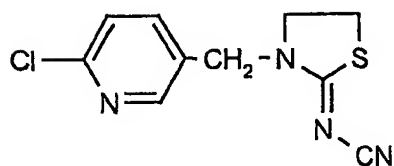
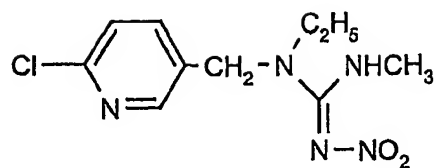
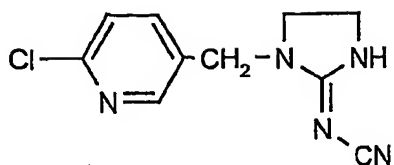


15

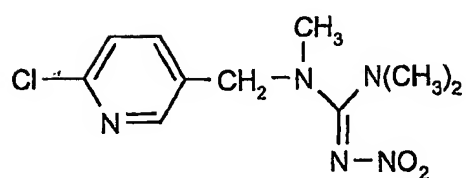
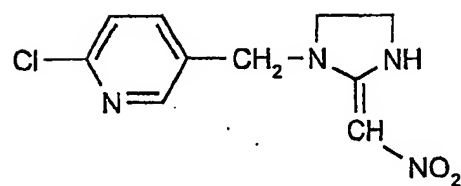
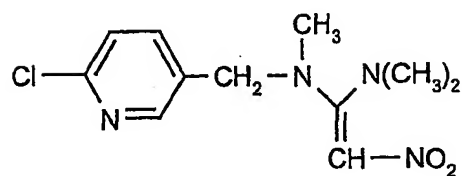
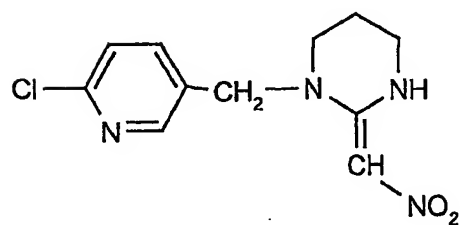


20

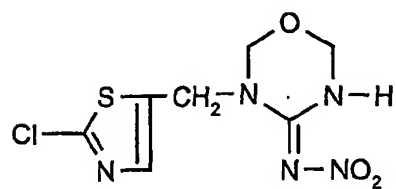
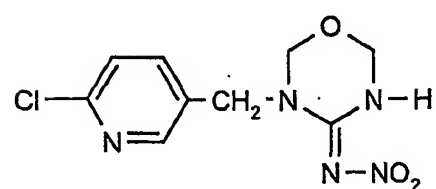
- 21 -



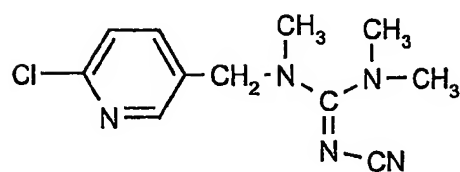
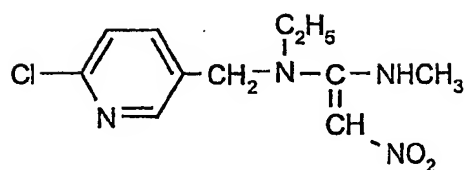
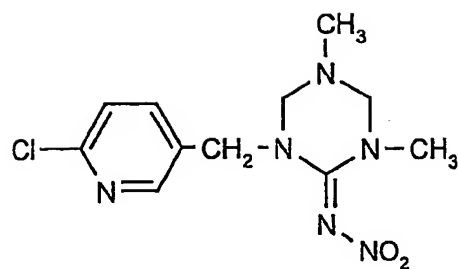
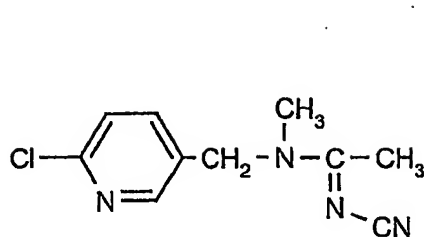
5



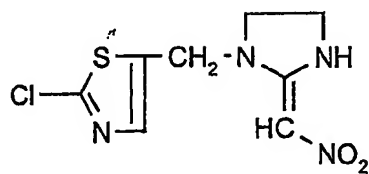
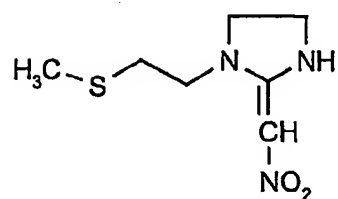
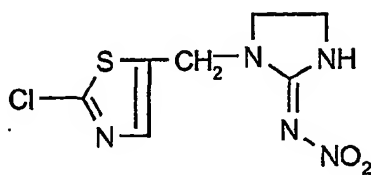
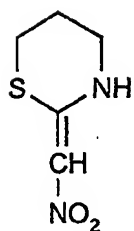
10



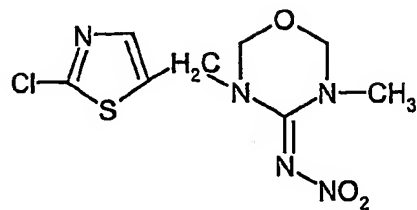
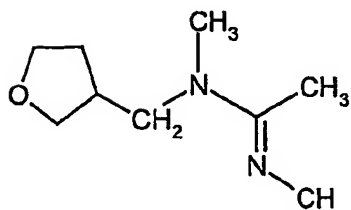
15

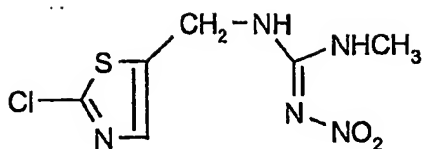


5



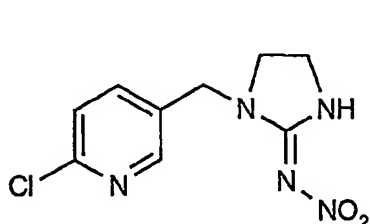
10



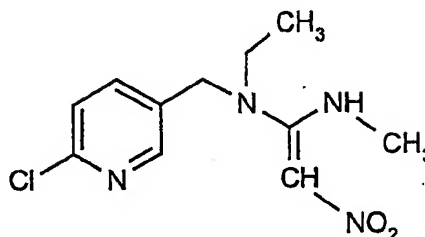


Ganz besonders hervorgehoben seien folgende Verbindungen:

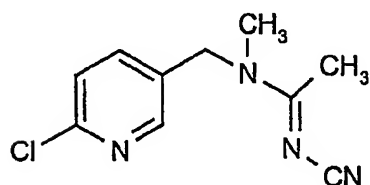
5



Imidacloprid



Nitenpyram



Acetamiprid

10

Zu den Phosphor- oder Phosphonsäureestern gehören:

0-Ethyl-0-(8-chinolyl)phenyl-thiophosphat (Quintiofos),

15

0,0-Diethyl-0-(3-chloro-4-methyl-7-coumarinyl)-thiophosphat (Coumaphos),

0,0-Diethyl-0-phenylglyoxylonitril-oxim-thiophosphat (Phoxim),

20

0,0-Diethyl-0-cyanochlorbenzaldoxim-thiophosphat (Chlorphoxim),

0,0-Diethyl-0-(4-bromo-2,5-dichlorophenyl)-phosphorothionat (Bromophos-ethyl),

0,0,0',0'-Tetraethyl-S,S'-methylene-di(phosphorodithionat) (Ethion),

2,3-p-Dioxanedithiol-S,S-bis(0,0-diethylphosphorodithionat),

2-Chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)-vinyl-diethylphosphat (Chlorfenvinphos),

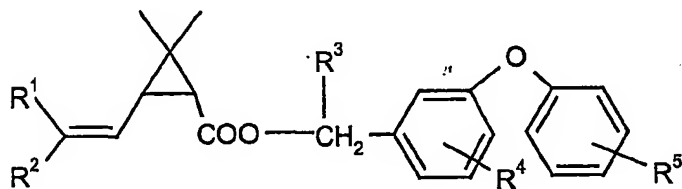
0,0-Dimethyl-0-(3-methyl-4-methylthiophenyl)-thionophosphorsäureester
(Fenthion).

Zu den Carbamaten gehören:

2-Isopropoxyphenylmethylcarbam (Propoxur),

1-Naphthyl-N-methylcarbam (Carbaryl).

Zu den synthetischen Pyrethroiden zählen Verbindungen der Formel B



in welcher

R¹ und R² für Halogen, gegebenenfalls halogensubstituiertes Alkyl, gegebenenfalls
halogensubstituiertes Phenyl stehen,

R³ für Wasserstoff oder CN steht,

R⁴ für Wasserstoff oder Halogen steht,

R⁵ für Wasserstoff oder Halogen steht,

5 Bevorzugt sind synthetische Pyrethroide der Formel B in welcher

R¹ für Halogen, insbesondere Fluor, Chlor, Brom steht,

10 R² für Halogen, insbesondere Fluor, Chlor, Brom, Trihalogenmethyl, Phenyl,
Chlorphenyl steht,

R³ für Wasserstoff oder CN steht,

15 R⁴ für Wasserstoff oder Fluor steht,

R⁵ für Wasserstoff steht.

Besonders bevorzugt sind synthetische Pyrethroide der Formel B in welcher

20 R¹ für Chlor steht,

R² für Chlor, Trifluormethyl, p-Chlorphenyl steht,

25 R³ für CN steht,

R⁴ für Wasserstoff oder Fluor steht,

R⁵ für Wasserstoff steht.

30 Insbesondere seien Verbindungen der Formel B genannt in welcher

R¹ für Chlor steht,

R² für Chlor oder p-Chlorphenyl steht,

5 R³ für CN steht,

R⁴ für Fluor in 4-Stellung steht,

R⁵ für Wasserstoff steht.

10

Im Einzelnen seien genannt:

3-[2-(4-Chlorphenyl)-2-chlorvinyl]-2,2-dimethyl-cyclopropancarbonsäure [(α-cyano-4-fluor-3-phenoxy)-benzyl]-ester (Flumethrin),

15

2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarbonsäure-α-cyano(4-fluor-3-phenoxy)-benzylester (Cyfluthrin) und seine Enantiomere und Stereoisomere,

20

α-Cyano-3-phenoxybenzyl(+)-cis, trans-3-(2,2-dibromvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Deltamethrin),

2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarbonsäure-α-cyano-3-phenoxybenzylester (Cypermethrin),

25

3-Phenoxybenzyl(+)-cis, trans-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Permethrin),

α-(p-Cl-phenyl)-isovaleriansäure-α-cyano-3-phenoxy-benzylester (Fenvalerate),

30

2-Cyano-3-phenoxybenzyl-2-(2-chlor-α,α,α-trifluor-p-toluidino)-3-methylbutyrat (Fluvalinate).

Zu den Amidinen gehören:

5 3-Methyl-2-[2,4-dimethyl-phenylimino]-thiazolin

2-(4-Chlor-2-methylphenylimino)-3-methylthiazolidin

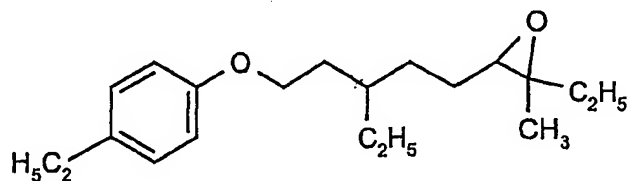
2-(4-Chlor-2-methylphenylimino)-3-(isobutyl-1-enyl)-thiazolidin

10

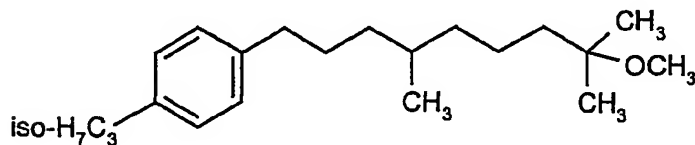
1,5-Bis-(2,4-dimethylphenyl)-3-methyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien (Amitraz).

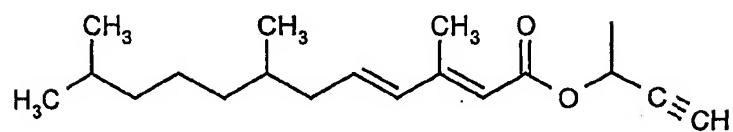
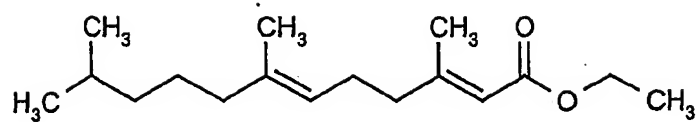
15

Zu den Juvenilhormonen oder juvenilhormonartigen Substanzen gehören substituierte Diarylether, Benzoylharnstoffe und Triazinderivate. Zu den Juvenilhormonen und juvenilhormonartigen Substanzen gehören insbesondere Verbindungen der folgenden Formeln:

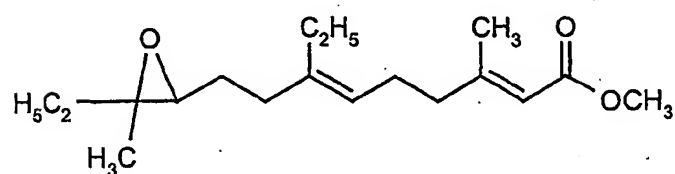
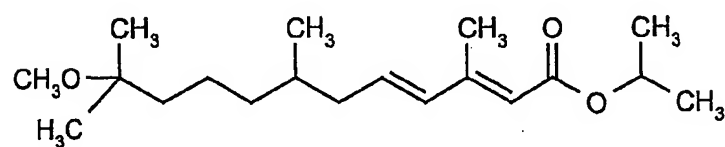


20

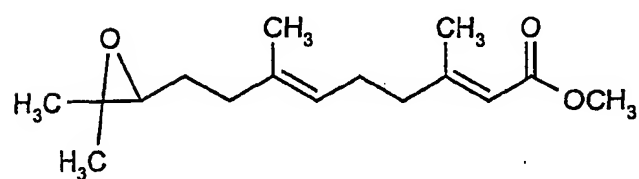




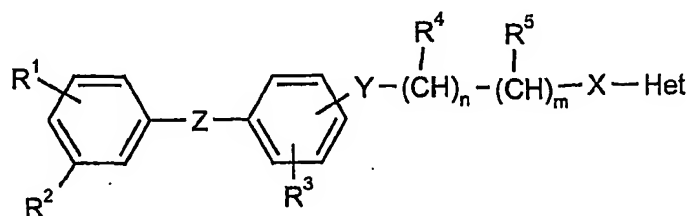
5



10



- 15 Zu den substituierten Diarylethern gehören insbesondere substituierte Alkoxydiphenylether oder -diphenylmethane der allgemeinen Formel C



wobei

- 5 R^1 für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Dioxyalkylen, Dioxyhalogenalkylen, CN, NO₂, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxy, Hydroxyalkoxy steht,
- R^2 für die bei R^1 angegebenen Reste steht,
- 10 R^3 für die bei R^1 angegebenen Reste steht,
- R^4 für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl oder Halogen steht,
- 15 R^5 für die bei R^4 angegebenen Reste steht,
- Het für gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl steht, das nicht über das Heteroatom an den übrigen Rest gebunden ist,
- 20 X, Y unabhängig voneinander für -O-, -S- stehen
- Z für -O-, -S-, -CH₂-, -CHCH₃-, -C(CH₃)₂- steht,
- m und n unabhängig voneinander für 0, 1, 2, 3 stehen ihre Summe aber gleich oder
- 25 größer 2 ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel C

in welcher

5 R^1 Wasserstoff, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Trifluormethoxy, Chlor,
 Fluor steht

R^2 für Wasserstoff steht,

10 R^3 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl steht,

R^4 für Wasserstoff oder Methyl steht,

R^5 für Methyl, Ethyl, Trifluormethyl oder Wasserstoff steht,

15 Het für Pyridyl oder Pyridazinyl steht die gegebenenfalls substituiert sind durch
 Fluor, Chlor, Methyl, NO_2 , Methoxy, Methylmercapto,

 X für O steht,

20 Y für O steht,

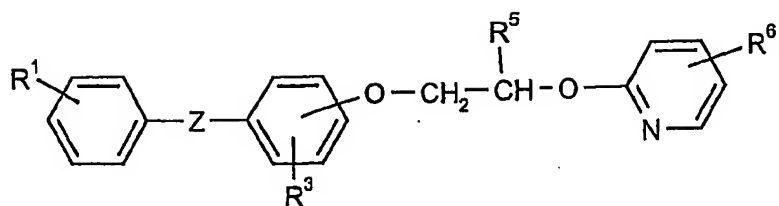
 Z für O, CH_2 oder $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ steht,

 m für 1 steht,

25

 n für 1 steht.

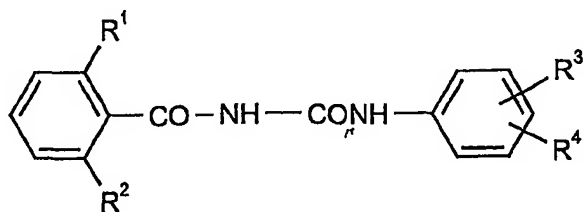
Im Einzelnen seien folgende Verbindungen genannt:



R¹	R³	R⁵	R⁶	Z
H	H	CH₃	H	O
H	H	CH₃	2-Cl	O
5-F	H	CH₃	H	O
H	H	CF₃	H	O
H	H	C₂H₅	H	O
H	H	H	H	O
H	H	CH₃	H	CH₂
H	H	CH₃	H	C(CH₃)₂

Zu den Benzoylharnstoffen gehören Verbindungen der Formel (D):

5



(D)

wobei

10 R¹ für Halogen steht,

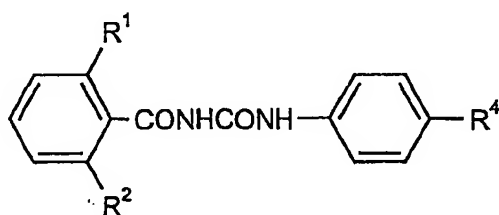
R² für Wasserstoff oder Halogen steht,

R³ für Wasserstoff, Halogen oder C₁-₄-Alkyl steht,

15

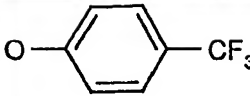
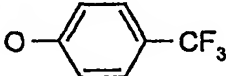
- 5 R^4 für Halogen, 1-5-Halogen- C_{1-4} -alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, 1-5-Halogen- C_{1-4} -alkoxy, C_{1-4} -Alkylthio, 1-5-Halogen- C_{1-4} -alkylthio, Phenoxy oder Pyridyloxy die gegebenenfalls substituiert sein können durch Halogen, C_{1-4} -Alkyl, 1-5-Halogen- C_{1-4} -alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, 1-5-Halogen- C_{1-4} -alkoxy, C_{1-4} -Alkylthio, 1-5-Halogen- C_{1-4} -alkylthio.

Insbesondere seien genannt:

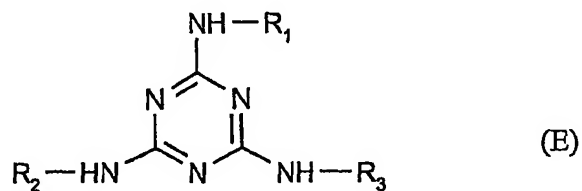


10

R^1	R^2	R^4
H	Cl	CF_3
Cl	Cl	CF_3
F	F	CF_3
H	F	CF_3
H	Cl	SCF_3
F	F	SCF_3
H	F	SCF_3
H	Cl	OCF_3
F	F	OCF_3
H	F	OCF_3
F	F	

R^1	R^2	R^4
F	F	
F	F	

Zu den Triazinen gehören Verbindungen der Formel (E)



5

worin

R_1 für Cyclopropyl oder Isopropyl steht;

10 R_2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{12} -Alkylcarbonyl, Cyclopropylcarbonyl, C_1 - C_{12} -Alkylcarbamoyl, C_1 - C_{12} -Alkylthiocarbamoyl oder C_2 - C_6 -Alkenylcarbamoyl bedeutet; und

15 R_3 für Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclopropyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_1 - C_{12} -Alkylcarbonyl, Cyclopropylcarbonyl, C_1 - C_{12} -Alkylcarbamoyl, C_1 - C_{12} -Alkylthiocarbamoyl oder C_2 - C_6 -Alkenylcarbamoyl steht und deren Säureadditionssalze, die für Warmblüter untoxisch sind.

Insbesondere seien genannt:

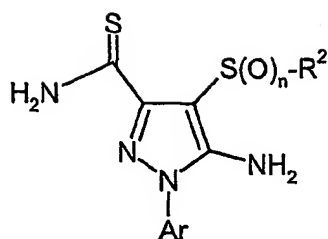
R ₁	R ₂	R ₃
Cyclopropyl	H	H
Cyclopropyl	H	CH ₃
Cyclopropyl	H	C ₂ H ₅
Cyclopropyl	H	C ₃ H _{7-n}
Cyclopropyl	H	C ₄ H _{9-n}
Cyclopropyl	H	C ₅ H _{11-n}
Cyclopropyl	H	C ₆ H _{13-n}
Cyclopropyl	H	C ₇ H _{15-n}
Cyclopropyl	H	C ₈ H _{17-n}
Cyclopropyl	H	C ₁₂ H _{25-n}
Cyclopropyl	H	CH ₂ -C ₄ H _{9-t}
Cyclopropyl	H	CH ₂ CH(CH ₃)C ₂ H ₅
Cyclopropyl	H	CH ₂ CH=CH ₂
Cyclopropyl	Cl	C ₂ H ₅
Cyclopropyl	Cl	C ₆ H _{13-n}
Cyclopropyl	Cl	C ₈ H _{17-n}
Cyclopropyl	Cl	C ₁₂ H _{25-n}
Cyclopropyl	H	Cyclopropyl
Cyclopropyl	H	COCH ₃
Cyclopropyl	H	COCH ₃ · HCl
Cyclopropyl	H	COC ₂ H ₅ · HCl
Cyclopropyl	H	COC ₂ H ₅
Cyclopropyl	H	COC ₃ H _{7-n}
Cyclopropyl	H	COC ₃ H _{7-i}
Cyclopropyl	H	COC ₄ H _{9-t} · HCl
Cyclopropyl	H	COC ₄ H _{9-n}

R ₁	R ₂	R ₃
Cyclopropyl	H	COC ₆ H _{13-n}
Cyclopropyl	H	COC ₁₁ H _{23-n}
Cyclopropyl	COCH ₃	COC ₂ H ₅
Cyclopropyl	COC ₃ H _{7-n}	COC ₆ H _{13-n}
Cyclopropyl	COCH ₃	COC ₃ H _{7-n}
Cyclopropyl	COC ₂ H ₅	COC ₃ H _{7-n}
Cyclopropyl	H	COCyclopropyl
Cyclopropyl	COCyclopropyl	COCyclopropyl
Cyclopropyl	COCH ₃	COCH ₃
Isopropyl	H	H
Isopropyl	H	COCH ₃
Isopropyl	H	COC ₃ H _{7-n}
Cyclopropyl	H	CONHCH ₃
Cyclopropyl	H	CONHC ₃ H _{7-i}
Cyclopropyl	CONHCH ₃	CONHCH ₃
Cyclopropyl	H	CSNHCH ₃
Cyclopropyl	H	CONHCH ₂ CH=CH ₂
Cyclopropyl	CONHCH ₂ CH=CH ₂	CONHCH ₂ CH=CH ₂
Cyclopropyl	CSNHCH ₃	CSNHCH ₃

Arylpyrazolderivate mit insektizider Wirkung werden z.B. in WO 98/24 769 oder in EP-A-295 117 offenbart, auf die genannten Dokumente wird ausdrücklich Bezug genommen.

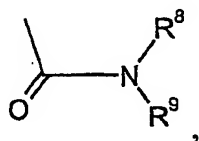
5

Bevorzugt seien Thiocarbamoyl-Derivate der Formel (F) genannt (vgl. WO 98/24 769)



in welcher

Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht, besonders
 5 bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Trifluormethyl, Trifluormethylthio, Trifluormethoxy, Methoxy, Hydrazino, Dimethylhydrazino, Amino, Methylamino, Dimethylamino, Iminomethyl, Cyano, Methylthio oder die Gruppierung



10

worin

R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl stehen,

15

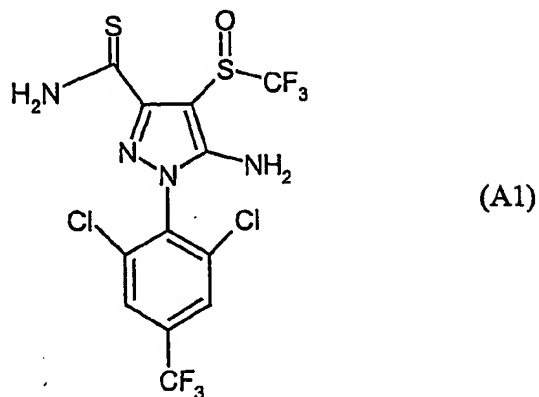
substituiertes Phenyl oder Pyridyl.

R² für Halogenalkyl, Halogenalkenyl oder Halogenalkinyl steht, besonders
 20 bevorzugt für (C₁-C₄)-Halogenalkyl mit 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom, (C₂-C₄)-Halogenalkenyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom oder (C₂-C₄)-Halogenalkinyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom steht,

25

n für 0, 1 oder 2 steht.

Als ganz besonders bevorzugtes Beispiel sei die Verbindung der Formel (A1)

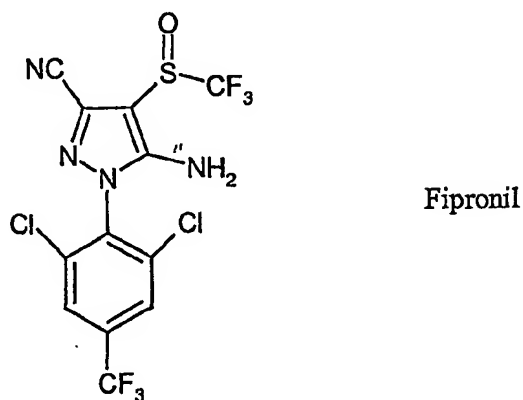


5

genannt.

Als weiteres Beispiel für ein besonders bevorzugtes Arylpyrazol sei auf die in EP-A-295 117 offenbarte Verbindung Fipronil der Formel

10



verwiesen.

Besonders hervorgehoben seien die Wirkstoffe mit den common names Propoxur,
15 Cyfluthrin, Flumethrin, Pyri proxyfen, Methoprene, Diazinon, Amitraz, Fenthion,
Imidacloprid sowie die Arylpyrazole der Formel (A1) und Fipronil.

Die Wirkstoffe können in den Formkörpern allein oder in Mischung untereinander vorliegen.

5 Die Wirkstoffe liegen in den Formkörpern in Konzentrationen von jeweils 0,1 bis 20 Gew.-% vor, bevorzugt jeweils 1 bis 10 Gew.-%. Der Gesamtanteil an Wirkstoff bzw. Wirkstoffmischung ist nicht höher als 30 Gew.-%, bevorzugt nicht höher als 25 Gew.-%.

10 Die erfindungsgemäßen Formkörper enthalten gegebenenfalls Weichmacher. Weichmacher für biologisch abbaubare Polymere, die zur Anwendung am Tier geeignet sind, gehören beispielsweise zu den Stoffklassen: Glycerinestern, Citronensäureestern, Milchsäureester, Glycerin, Myristinsäureester, Adipinsäureester und gegebenenfalls Phthalsäureester.

15 Die Weichmacher liegen in den Formkörpern in Konzentrationen von max. 40 Gew.-% vor, bevorzugt zwischen 0 und 30 Gew.-%.

20 Die erfindungsgemäßen Formkörper können weiterhin die für Kunststoffe üblichen Additive enthalten. Übliche Additive sind beispielsweise Pigmente, Stabilisatoren, Fließmittel, Gleitmittel, Entformungsmittel und Füllstoffe.

Beispiele für übliche Additive sind:

25 1. Antioxidantien, dazu gehören

1.1 Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol, 2-Tert.butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-i-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclohexylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxymethylphenol.

30

- 1.2 Alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert.butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert.amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenyl.
- 5 1.3 Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert.butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert.butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert.butyl-2-methylphenol).
- 10 1.4 Alkyliden-Bisphenole, z.B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert.butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert.butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert.butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis-[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Di-(3-tert.butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol,
- 15 20 1,1,3-Tris-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert.butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Di-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Di-[2-(3'-tert.butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert.butyl-4-methylphenyl]-terephthalat.
- 25 1.5 Benzylverbindungen, z.B. 1,3,5-Tri-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, Di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoessigsäure-isooctylester, Bis-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithiol-terephthalat, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phos-
- 30

phonsäure-di-octadecylester, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylester, Calcium-Salz.

- 5 1.6 Acylaminophenole, z.B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin, N-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.
- 10 1.7 Ester der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-hydroxyethylisocyanurat, Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid.
- 15 1.8 Ester der β -(5-tert.butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-hydroxyethyl-isocyanurat, Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid.
- 20 1.9 Amide der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin, N,N'-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamin; N,N'-Di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.
- 25 2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel, dazu gehören
- 30 2.1 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole, wie z.B. das 5'-Methyl-, 3',5'-Di-tert.butyl-, 5'-tert.butyl-, 5'-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-, 5-Chlor-3',5'-di-tert.butyl-, 5-Chlor-3'-tert.butyl-5'-methyl-, 3'-sec.butyl-5'-tert.butyl, 4'-Octoxy-, 3',5'-Di-tert.amyl-, 3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-Derivat.

- 2.2 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.
- 5 2.3 Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z.B. 4-tert.butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert.butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert.butylphenylester, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoessäure-hexadecylester.
- 10 2.4 Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester beziehungsweise -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester beziehungsweise -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäuremethylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.
- 15 2.5 Nickelverbindungen, wie z.B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutyl-dithiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert.butylbenzyl-phosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketonoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.
- 20 2.6 Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylen-diamin und 4-tert.Octylamino-2,6-dichlor-
- 25 30

1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetracarbonsäure, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon).

5 2.7 Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-
di-tert.butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert.butyl-oxanilid, 2-Eth-
oxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Eth-
oxy-5-tert.butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-
5,4'-di-tert.butyl-oxanilid Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und
10 p-Ethoxy-disubstituierten Oxaniliden.

3. Metalldesaktivatoren, wie z.B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis-benzyliden-oxalsäuredihydrazid.

4. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tri-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit, Diisodocylpentaerythrit-diphosphit, Di-(2,4-di-tert.butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetraakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 3,9-Bis-(2,4-di-tert.butylphenoxy-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5,5]undecan.

25 5. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z.B. Ester der β -Thiodipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercapto-
.. benzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-dibutyl-
dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis-(β -dodecylmer-
capto)-propionat.